

1 / 1 WPAT - ©Thomson Derwent - image

**Accession Nbr :**

2003-047817 [05]

**Sec. Acc. CPI :**

C2003-012362

**Sec. Acc. Non-CPI :**

N2003-037627

**Title :**

Preparation of highly pure tris-ortho-metallized organoiridium compounds useful in the electronics industry, comprises reaction of tris(acetylacetonate) iridium (III) complex with disubstituted pyridine compound

**Derwent Classes :**

A97 E12 L03 U11

**Patent Assignee :**

(COVI-) COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH  
(BECK/) BECKER H  
(SPRE/) SPREITZER H  
(STOS/) STOSSEL P

**Inventor(s) :**

BECKER H; SPREITZER H; STOESSEL P; STOSSEL P

**Nbr of Patents :**

9

**Nbr of Countries :**

24

**Patent Number :**


DE10104426 A1 20020808 DW2003-05 C07F-015/00 11p \*  
AP: 2001DE-1004426 20010201


WO200260910 A1 20020808 DW2003-05 C07F-015/10 Ger  
AP: 2002WO-EP00920 20020130  
DSNW: CN JP KR US  
DSRW: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE  
TR

EP1366054 A1 20031203 DW2003-80 C07F-015/00 Ger  
FD: Based on WO200260910  
AP: 2002EP-0710817 20020130; 2002WO-EP00920 20020130  
DSR: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE  
TR


**THIS PAGE BLANK (USPTO)**


KR2003077599 A 20031001 DW2004-10 C07F-015/00  
AP: 2003KR-0710096 20030730

US20040077862 A1 20040422 DW2004-28 C07F-015/00  
AP: 2002WO-EP00920 20020130; 2003US-0470811 20031124

JP2004526700 W 20040902 DW2004-57 C07F-015/00 46p  
FD: Based on WO200260910  
AP: 2002JP-0561478 20020130; 2002WO-EP00920 20020130

CN1527835 A 20040908 DW2004-78 C07F-015/00  
AP: 2002CN-0804212 20020130

EP1366054 B1 20050406 DW2005-23 C07F-015/00 Ger  
FD: Based on WO200260910  
AP: 2002EP-0710817 20020130; 2002WO-EP00920 20020130  
DSR: DE FR GB IE NL

DE50202715 G 20050512 DW2005-32 C07F-015/00  
FD: Based on EP1366054; Based on WO200260910  
AP: 2002DE-5002715 20020130; 2002EP-0710817 20020130; 2002WO-EP00920 20020130

**Priority Details :**

2001DE-1004426 20010201

**IPC s :**

C07F-015/00 C07F-015/10

**Abstract :**

DE10104426 A

NOVELTY - Preparation of highly pure tris-ortho-metallized organoiridium compounds useful in the electronics industry, comprises reaction of tris(acetylacetonate) iridium (III) complex with disubstituted pyridine compound.

DETAILED DESCRIPTION - Compounds of formula (1) having a purity (measured by HPLC) of greater than 99% are prepared by reaction of a compound of formula (1a) with a compound of formula (1b) in a dipolar protic solvent, a corresponding ether derivative or N-methyl pyrrolidinone at 160-220 deg. C and 0.05-1.00 mol/l of the iridium containing compound with 4-20 times (with respect to Ir) of ligands (aryl-pyridyl derivative) for 20-100 hours.

X = -CHCH-, -CRCH-, -CRCR-, N-H, N-R1, O, S or Se;

R = F, Cl, Br, NO2, CN, 1-20C alkyl or alkoxy whereby non-neighboring CH2 groups are optionally replaced by -O-, -S-, -NR1-, or -CONR2- and whereby H atoms are optionally replaced by F, or 4-14C aryl or heteroaryl, optionally substituted by non-aromatic groups R that optionally combine together with the aromatic rings they are bonded to, forming a mono- or

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

polycyclic ring system;

R1, R2 = H or 1-20C aliphatic or aromatic hydrocarbon;

a = 0-4; and

b = 0-2.

An INDEPENDENT CLAIM is also included for compounds of formula (2) having a purity of greater than 99% (HPLC) by reaction of a compound of formula (2a) with an organometallic lithium compound to form a compound of formula (2b) followed by reaction with an Ir(III) compound at low temperature.

R' = F, 1-20C alkyl, optionally substituted by F, or 6-14C aryl, optionally substituted by non-aromatic R1 that optionally combine, together with the aromatic rings(s) they are bonded to forming a mono- or polycyclic ring system.

USE - The compounds of formula (1) and (2) are useful in the electronic industry.

ADVANTAGE - The compounds of formula (1) and (2) are of high purity.  
(Dwg.0/0)

**Manual Codes :**

CPI: A12-W11 A12-W12C E05-K E05-N L04-A04D

EPI: U11-A01F

**Update Basic :**

2003-05

**Update Basic (Monthly) :**

2003-01

**Update Equivalents :**

2003-05; 2003-80; 2004-10; 2004-28; 2004-57; 2004-78; 2005-23; 2005-32

**Update Equivalents (Monthly) :**

2003-01; 2003-12; 2004-02; 2004-04; 2004-09; 2004-12; 2005-04; 2005-05

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
8. August 2002 (08.08.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/060910 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation: **C07F 15/10**

[DE/DE]; Hortensien-Ring 17, 65929 Frankfurt (DE).  
**SPREITZER, Hubert** [DE/DE]; Bruno-Taut-Strasse 20,  
68519 Viernheim (DE). **BECKER, Heinrich** [DE/DE];  
Zum Talblick 30, 61479 Glashütten (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/00920

(22) Internationales Anmeldedatum:  
30. Januar 2002 (30.01.2002)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, JP, KR, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 04 426.7 1. Februar 2001 (01.02.2001) DE

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS  
GMBH** [DE/DE]; 65926 Frankfurt (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **STÖSSEL, Philipp**

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF HIGHLY PURE, TRIS-ORTHO-METALATED ORGANO-IRIDIUM COM-  
POUNDS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HOCHREINEN, TRIS-ORTHO-METALLIERTEN ORGANO-  
IRIDIUM-VERBINDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of highly pure tris-ortho-metalated organo-iridium compounds and to pure metal-organic compounds (especially d<sup>8</sup> metal compounds) which can be used in the near future as active components (= functional materials) serving as chromophoric components in a series of different applications that can be included within the electronics industry in the broadest sense.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von hochreinen tris-ortho-metallierten Organo-Iridium-Verbindungen und derartig reine metallorganische Verbindungen-spez. Verbindungen der d<sup>8</sup>-Metalle- die in naher Zukunft als Wirkkomponenten (=Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, Einsatz als farbgebende Komponenten finden können.

WO 02/060910 A1

## Beschreibung

### Verfahren zur Herstellung von hochreinen, tris-ortho-metallierten Organo-Iridium-Verbindungen

Metallorganische Verbindungen - speziell Verbindungen der  $d^8$ -Metalle - werden in naher Zukunft als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, Einsatz als farbgebende Komponenten finden.

Bei den auf rein organischen Komponenten basierenden Organischen-Elektrolumineszenz-Vorrichtungen (allg. Beschreibung des Aufbaus siehe: US 4,539,507 und US 5,151,629) bzw. deren Einzelbauteilen, den Organischen-Lichtemittierenden-Dioden (OLEDs) ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die erhältlichen Auto-Radios mit "Organischem Display" der Firma Pioneer belegen. Weitere derartige Produkte stehen kurz vor der Einführung. Trotzdem sind hier noch deutliche Verbesserungen nötig um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln.

Eine Entwicklung hierzu, die sich in den letzten beiden Jahren abzeichnet, ist der Einsatz von metallorganischen Komplexen, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen [M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Applied Physics Letters, **1999**, 75, 4-6].

Aus theoretischen Spin-statistischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Ob sich diese neue Entwicklung durchsetzen wird, hängt zum einen stark davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden können, die diese Vorteile (Triplett-Emission = Phosphoreszenz gegenüber Singulett-Emission = Fluoreszenz) auch in den OLEDs umsetzen können. Als wesentliche Bedingungen für praktische Anwendung sind hier insbesondere eine hohe operative Lebensdauer, eine hohe Stabilität gegenüber Temperaturbelastung und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung, um mobile Applikationen zu ermöglichen, zu nennen.



Zum anderen muß der effiziente chemische Zugang zu den entsprechenden, hochreinen Organo-Iridium-Verbindungen gegeben sein. Dies ist insbesondere unter Berücksichtigung des Iridiumpreises von maßgebender Bedeutung für die wirtschaftliche Nutzung der genannten Verbindungsklasse.

In der Literatur sind mehrere Verfahren zur Darstellung von tris-ortho-metallierten Organo-Iridium-Verbindungen beschrieben worden. Die allgemeinen Zugangswege, die durch diese erreichten Ausbeuten und ihre Nachteile sind im folgenden kurz am Grundkörper der genannten Verbindungsklasse, dem *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- $\kappa$ N)phenyl- $\kappa$ C]-iridium(III), dargelegt.

Ausgehend von hydratisiertem Iridium(III)-chlorid und 2-Phenylpyridin wurde *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- $\kappa$ N)phenyl- $\kappa$ C]-iridium(III), nach aufwendigen chromatographischen Reinigungsverfahren, in etwa 10% iger Ausbeute erhalten [K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, J. Am. Chem. Soc., **1985**, *107*, 1431-1432].

K. Dedeian et al. beschreiben ein Verfahren ausgehend von Iridium(III)-acetylacetonat und 2-Phenylpyridin nach dem *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- $\kappa$ N)phenyl- $\kappa$ C]-iridium(III) in 45% iger Ausbeute erhalten wurde. Analog zum oben genannten Verfahren muß auch bei diesem Verfahren das Produkt durch chromatographische Verfahren von Verunreinigungen befreit werden, wobei hier - bedingt durch das Löslichkeitsverhalten - halogenierte Kohlenwasserstoffe zum Einsatz kommen [K. Dedeian, P. I. Djurovich, F. O. Garces, G. Carlson, R. J. Watts Inorg. Chem., **1991**, *30*, 1685-1687].

In einem dritten literaturbekannten Verfahren wird Di- $\mu$ -chlorotetrakis[2-(2-pyridinyl- $\kappa$ N)phenyl- $\kappa$ C]di-iridium(III), welches zunächst in ca. 72%-iger Ausbeute aus hydratisiertem Iridium(III)-chlorid und 2-Phenylpyridin dargestellt werden muß [S. Spouse, K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts J. Am. Chem. Soc., **1984**, *106*, 6647], als Edukt verwendet. Diese wird dann mit 2-Phenylpyridin und zweifach molaren Mengen an Silber-trifluormethansulfonat bezogen auf das Di- $\mu$ -chlorotetrakis[2-(2-pyridinyl- $\kappa$ N)phenyl- $\kappa$ C]di-iridium(III) umgesetzt. Nach chromatographischer Aufreinigung erhalten die Autoren Tris[2-(2-pyridinyl- $\kappa$ N)phenyl-

$\kappa$ C]-iridium(III) in 75% iger Ausbeute [M. G. Colombo, T. C. Brunold, T. Riedener, H. U. Güdel Inorg. Chem., **1994**, 33, 545-550]: Neben der chromatographischen Aufreinigung, die wiederum mit Hilfe von halogenierten Kohlenwasserstoffen erfolgt, ist die Verwendung von zweifach molaren Mengen an Silber-trifluormethansulfonat bezogen auf das Di- $\mu$ -chlorotetrakis[2-(2-pyridinyl-  $\kappa$ N)phenyl-  $\kappa$ C]di-iridium(III) nachteilig.

In der nachfolgend aufgeführten Tabelle sind diese Literaturangaben zur besseren Übersicht gegenübergestellt, inklusive des in Beispiel 1 durchgeführten Vergleichsexperiments.

	Zitat 1	Zitat 2		Zitat 3
		Literatur	Vergleichsexp.	
Edukte	IrCl <sub>3</sub> 2-Phenylpyridin	Ir(acac) <sub>3</sub> 2-Phenylpyridin	Ir(acac) <sub>3</sub> 2-Phenylpyridin	[Ir(ppy) <sub>2</sub> Cl] <sub>2</sub> 2-Phenylpyridin AgO <sub>3</sub> SCF <sub>3</sub>
Lösungsmittel	2-Ethoxyethanol / Wasser	Ethylenglykol	Ethylenglykol	keines
Temperatur	---	196° - 198°C	196° - 198°C	110°C
Konzentration an Iridium-Edukt	0.03 mol/l	0.02 mol/l	0.02 mol/l	---
Molares Verhältnis von Iridium-Edukt zu 2-Phenylpyridin	1 : 4	1 : 6.3	1 : 6.3	1 : 15
Reaktionszeit	24 h	10 h	10 h	24 h
Ausbeute	ca. 10 % als Nebenprodukt von [Ir( $\mu$ -Cl)(ppy)] <sub>2</sub>	45 %	39.3 - 44.0 %	75 %
Reinheit nach HPLC	Keine Angabe	Keine Angabe	94.0 - 96.0 %	Keine Angabe

Tabelle 1 Literaturvergleich von bekannten Darstellungsverfahren.

Zitat 1: K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, J. Am. Chem. Soc., **1985**, 107, 1431 - 1432.  
S. Spouse, K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, J. Am. Chem. Soc., **1984**, 106, 6647 - 6653.

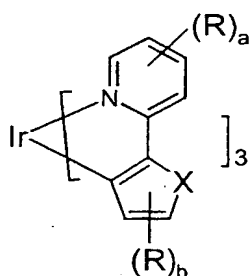
Zitat 2: K. Dedeian, P. I. Djurovich, F. O. Garces, G. Carlson, R. J. Watts  
Inorg. Chem., **1991**, 30, 1685-1687.

Zitat3: M. G. Colombo, T. C. Brunold, T. Riedener, H. U. Güdel

Inorg. Chem., 1994, 33, 545-550.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß Verbindungen I - gemäß Schema 1 - ausgehend von Iridium(III)-acetylacetonat oder ähnlichen 1,3-Diketo-chelat-komplexen und 2-Arylpyridinen, unter geeigneter Wahl der Reaktionsparameter wie Reaktionstemperatur, Konzentrationen und Reaktionszeiten, reproduzierbar in etwa 90 bis 95% iger Ausbeute, ohne die Verwendung chromatographischer Reinigungsverfahren, in Reinheiten von > 99.9% nach HPLC, erhalten werden (siehe Verfahren A, Beispiel 2 bis 5).

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen I

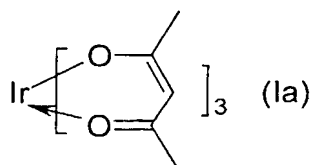


worin

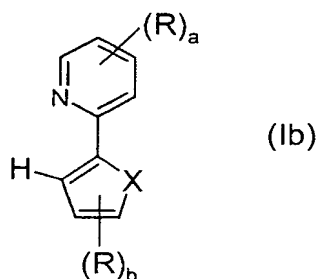
- X ist gleich -CH=CH-, -CR=CH-, -CR=CR-, N-H, N-R<sup>1</sup>, O, S oder Se;  
bevorzugt -CH=CH-, -CR=CH- oder S;
- R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, Cl, Br, NO<sub>2</sub>, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, oder -CONR<sup>2</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;
- R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,
- a ist 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0 oder 1,

5

b ist 0, 1 oder 2, bevorzugt 0 oder 1,  
durch Umsetzung einer Verbindung der Formel (Ia)



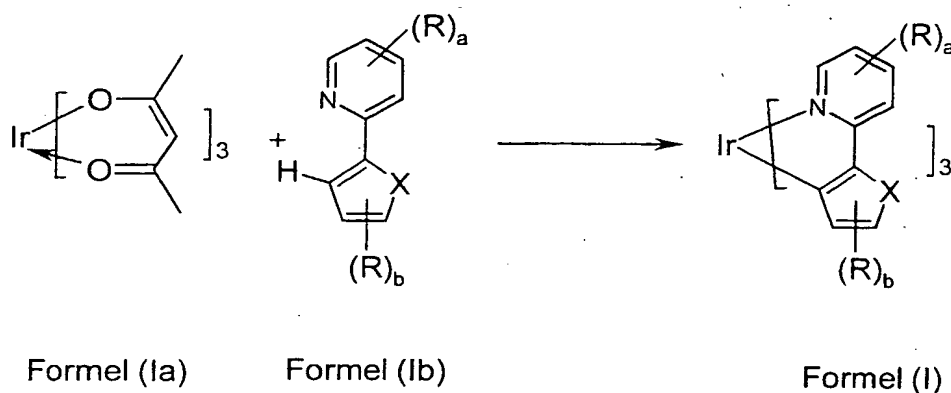
mit einer Verbindung der Formel (Ib)



worin die Reste X, R, a und b die unter Formel (I) genannten Bedeutungen haben, in einem dipolar protisches Lösemittel, ein davon abgeleitetes verethertes Derivat oder N-Methyl-pyrrolidinon (NMP), bei Temperaturen im Bereich von 160 bis 220°C und einer Konzentration des Iridium-haltigen Edukts (bezogen auf Iridium) im Bereich von 0.05 bis 1.00 mol/l und wobei die Konzentration des eingesetzten Liganden (Aryl-pyridyl-Derivat) einen Faktor 4 bis 20 höher als die des Iridium-haltigen Edukts ist für eine Dauer von 20 bis 100 Stunden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch das Schema 1 erläutert.

Schema 1:



Erfindungsgemäße Reaktionsmedien sind hochsiedende dipolar-protische Lösungsmittel wie Ethylenglykol oder Propylenglykol, bzw. auch höhere Diole oder Polyalkohole, wie z.B. Glycerin, bzw. auch Polyether-alkohole wie Polyethylenglykole, beispielsweise PEG600 und PEG1000, sowie deren veretherte Analoga wie z.B. Triethylenglykoldimethylether oder Poly-(ethylenglykol)-dimethylether, sowie NMP.

Erfindungsgemäß wird die Umsetzung in einem Temperaturbereich von 160°C bis 220°C, bevorzugt im Bereich von 180°C bis 210°C durchgeführt.

Erfindungsgemäß liegt die Konzentration des Iridium-haltigen Edukts, Iridium(III)-acetylacetonat oder eines ähnlichen 1,3-Diketo-chelat-komplexes, im Bereich von 0.05 bis 1.00 molar, bevorzugt im Bereich von 0.08 bis 0.25 molar.

Das erfindungsgemäße molare Verhältnis des Iridium-haltigen Edukts, Iridium(III)-acetylacetonat oder eines ähnlichen 1,3-Diketo-chelat-komplexes, zum Aryl-pyridyl-Derivat beträgt 1:4 bis 1:20, bevorzugt ist ein Verhältnis von 1:6 bis 1:15, besonders bevorzugt ist ein Verhältnis von 1:8 bis 1:12.

Die bevorzugte Konzentration des Aryl-pyridyl-Derivats liegt im Bereich von 0.50 bis 10.00 molar, besonders bevorzugt im Bereich von 0.80 bis 2.50 molar.

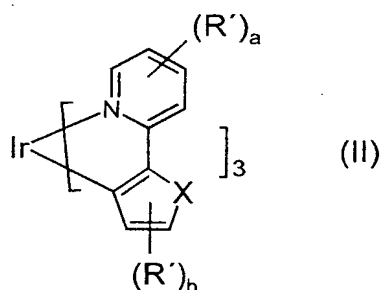
Eine Unterschreitung der oben genannten Konzentrationen führt neben geringerem Umsatz zur Bildung von braunen Nebenprodukten, und damit zur Verunreinigung des Produkts.

Erfindungsgemäß wird die Reaktion innerhalb von 20 bis 100 h durchgeführt, bevorzugt im Bereich von 30 bis 80 h. Eine Unterschreitung der genannten

Reaktionszeit hat einen unvollständigen Umsatz des eingesetzten Iridium-haltigen Edukts, Iridium(III)-acetylacetonat oder eines ähnlichen 1,3-Diketo-chelat-komplexes, zur Folge, was zu Ausbeuteverlusten und zu Verunreinigung des Produkts mit Iridium(III)-acetylacetonat oder mit einem ähnlichen 1,3-Diketo-chelat-komplex führt.

Des weiteren wurde überraschend gefunden, daß Verbindungen der Formel (II) ausgehend von Iridium(III)-Verbindungen und "in situ" erzeugtem 2'-Lithio-2-arylpyridinen, in einer salzmetathetischen Umsetzung bei tiefen Temperaturen, reproduzierbar in etwa 85 bis 92% Ausbeute, ohne die Verwendung chromatographischer Reinigungsverfahren, in Reinheiten von > 99.9% nach HPLC, erhalten werden (siehe Schema 2; Verfahren B, Beispiele 6 bis 8).

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen (II)

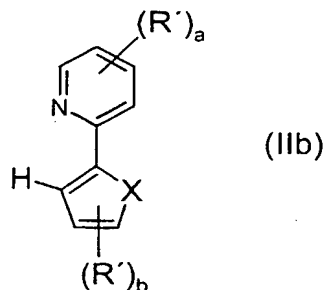


worin

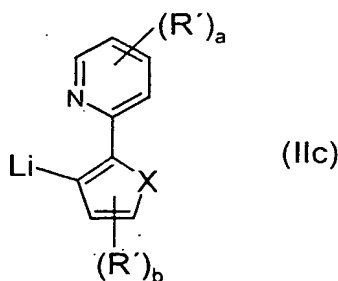
- X ist gleich -CH=CH-, -CR=CH-, -CR=CR-, N-H, N-R<sup>1</sup>, O, S oder Se;  
bevorzugt -CH=CH-, -CR=CH- oder S;
- R' ist gleich oder verschieden bei jedem F, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Arylgruppe mit 6 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R' substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R', sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

8

- $R^1$  gleich oder verschieden ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist,  
 a ist 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0 oder 1,  
 b ist 0, 1 oder 2, bevorzugt 0 oder 1,  
 durch Umsetzung einer Verbindung der Formel (IIb)



worin die Reste X,  $R'$ , a und b die vorstehend genannten Bedeutungen haben, mit einer metallorganischen Lithiumverbindung zu einer Verbindung der Formel (IIc)



und nachfolgender Umsetzung der Verbindung der Formel (IIc) mit einer Ir(III)-Verbindung bei tiefen Temperaturen zur Zielverbindung der Formel (II).

Erfindungsgemäß werden als Ir(III)-Verbindung Iridium(III)-halogenide bzw. – pseudohalogenide, wie Cyanide, Thiocyanate und Cyanate und davon abgeleitete Komplexe, bevorzugt Iridium(III)-chlorid, Tris-(pyridin)-iridium(III)-chlorid und Tris-(tetrahydrothiophen)-iridium(III)-chlorid, eingesetzt.

Des weiteren ist erfindungsgemäß die Verwendung eines "in-situ" hergestellten 2'-Lithio-2-arylpyridyl-derivats.

Erfindungsgemäß wird die Umsetzung bei tiefen Temperaturen, bevorzugt im Bereich von  $-110$  bis  $+10^{\circ}\text{C}$ , besonders bevorzugt im Bereich von  $-110$  bis  $-20^{\circ}\text{C}$ ,

ganz besonders bevorzugt im Bereich von  $-90$  bis  $-40^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Labortechnisch erweist sich die Umsetzung bei  $-78^{\circ}\text{C}$  (Verwendung eines Aceton/Trockeneis-Kühlbades) als günstig.

Die Umsetzung wird wie im folgenden beschrieben durchgeführt:

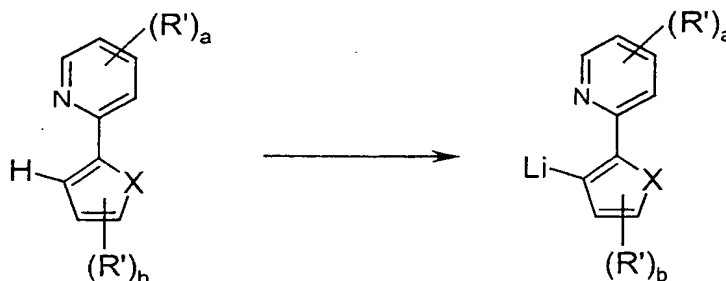
Es wird das 2-Arylpyridin oder eine analoge Vorstufe gemäß nachfolgendem Schema 2 zunächst bei tiefen Temperaturen durch Einwirkung von Lithium-Organen wie z. B. *n*-, *sec*- oder *tert*-Butyllithium selektiv in 2'-Stellung deprotoniert (Schritt 1), wobei der Zusatz von TMEDA (N,N,N',N'-Tetramethylethylen-1,2-diamin), 2-Hydroxyethyl-dimethyl-amin oder Analogen, dem Fachmann bekannten Aktivatoren vorteilhaft sein kann. Die so erzeugte Aryllithium-Spezies reagiert dann in einem zweiten Schritt im Sinne einer salzmetathetischen Umsetzung mit den oben genannten Iridium-(III)-Verbindungen (Schritt 2).

Dieses Verfahren ist dann besonders vorteilhaft, wenn das eingesetzte, substituierte 2-Arylpyridin thermisch labile Gruppen trägt und aus diesem Grund Verfahren A, das sehr viel höhere Temperaturen verwendet, nicht eingesetzt werden kann.

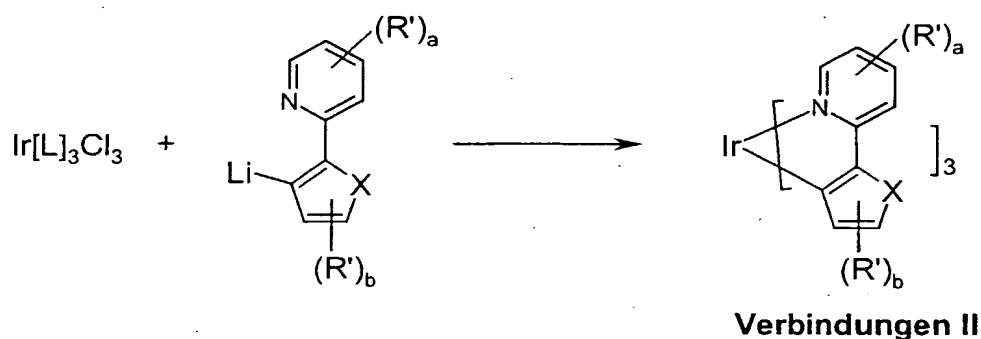


Schema 2:

Schritt 1:



Schritt 2:



Wobei die Symbole und Indizes die bereits oben für Verbindung (II) angegebenen Bedeutungen besitzen.

Die im Stand der Technik beschriebenen Verbindungen der Formel (I) und (II) sind bislang maximal in Reinheiten von bis zu 96 % zugänglich gewesen. Durch die erfindungsgemäße Herstellung können jedoch Verbindungen der Formel (I) und (II) in Reinheiten von mehr als 99%, bevorzugt von mehr als 99,9 %, halten werden. Derartig reine Verbindungen waren bislang im Stand der Technik nicht bekannt und sind daher ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch diese auf die Beispiele einschränken zu wollen. Dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Synthese sollte es hiermit ohne weitere erfinderische Tätigkeit möglich sein, an weiteren Systemen – wie oben beschrieben – die erfindungsgemäßen Umsetzungen durchzuführen.

### 1. Synthese von tris-ortho-metallierten Organo-Iridium-Verbindungen:

Die nachfolgenden Synthesen wurden bis zur Aufarbeitung unter einer trockenen Rein-Stickstoffatmosphäre oder -Argonatmosphäre unter Verwendung sorgfältig getrockneter Lösungsmittel durchgeführt. Die verwendeten Edukte wurden bei ALDRICH [*n*-Butyllithium 1.6 molar in *n*-Hexan, Ethylenglykol, Triethylenglykol-dimethylether, Polyethylenglykol 600 bzw. 1000, Iridium(III)-chlorid, Iridium(III)-acetylacetonat, Tris-(pyridin)-iridium(III)-chlorid] bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet bzw. nach literaturbekannten Verfahren [Tris-(tetrahydrothiophen)-iridium(III)-chlorid: L. Mønsted, O. Mønsted, G. Nord, K. Simonsen Acta Chem Scand., **1993**, 47, 439-443; 2-(4',5'-difluorphenyl)-pyridin: analog zu E. I. Negeshi, F. T. Luo, R. Frisbee, H. Matsushita Heterocycles, **1982**, 18, 117] hergestellt.

#### Verfahren A

Beispiel 1: *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- $\kappa$ N)phenyl- $\kappa$ C]-iridium(III)

Vergleichsbeispiel nach: K. Dedeian, P. I. Djurovich, F. O. Garces, G. Carlson, R. J. Watts Inorg. Chem., **1991**, 30, 1685-1687)

Zu 500 ml entgastem Ethylenglykol wurden 4.90 g (10.0 mmol) Iridium(III)-acetylacetonat und 9.77 g = 9.0 ml (63 mmol) 2-Phenylpyridin gefügt. Die Suspension wurde unter gutem Rühren 10 h unter Rückfluß (200°-210°C Ölbadtemperatur) erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung, unter Rühren mit 3000 ml wäßriger 1 N Salzsäure versetzt. Nach 5 minütigem Rühren wurde der gelbe Niederschlag über eine Glasfilternutsche (P3) abgesaugt. Das Rohprodukt wurde in 2000 ml siedendem Dichlormethan aufgenommen, der unlösliche Rückstand wurde abfiltriert und zwei mal mit 200 ml Dichlormethan gewaschen. Das Filtrat wurde durch Flash-Chromatographie an Kieselgel von braunen Nebenprodukten befreit. Nach Zugabe von 500 ml Methanol zum Filtrat wurde das Dichlormethan abdestilliert. Dabei fiel ein gelbes, mikrokristallines Pulver an.

Die Ausbeute - bei einer Reinheit von 94.0-96.0% nach HPLC - betrug 2.57 - 2.88 g entsprechend 39.3 - 44.0 %.

*Beispiel 2 fac-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-iridium(III)*

Zu 100 ml entgastem Ethylenglykol wurden 4.90 g (10.0 mmol) Iridium(III)-acetylacetonat und 15.52 g = 14.0 ml (100 mmol) 2-Phenylpyridin gefügt. Die Suspension wurde unter gutem Rühren 60 h unter Rückfluß (200°-210°C Ölbadtemperatur) erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung, die das Produkt *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-iridium(III) in Form eines gelben, feinkristallinen Niederschlags enthielt, unter Rühren in 200 ml wäßrige 1 N Salzsäure eingegossen. Nach 5 minütigem Rühren wurde über eine Glasfilternutsche (P3) abgesaugt, der gelbe, feinkristalline Niederschlag wurde drei mal mit 30 ml wäßriger 1 N Salzsäure und fünf mal mit 30 ml Wasser gewaschen und anschließend im Hochvakuum 5 h bei 80° und 2 h 200°C getrocknet. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.9% nach HPLC - betrug 6.04 - 6.29 g entsprechend 92.2 - 96.0 %.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.84 (m, 3 H), 7.58 (m, 6 H), 7.48 (m, 3 H), 6.82 (m, 6 H), 6.69 (m, 6 H).

*Beispiel 3 fac-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-iridium(III)*

Durchführung analog zu Beispiel 2, wobei Ethylenglykol durch Triethylenglykoldimethylether ersetzt wurde.

Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.9% nach HPLC - betrug 5.90 - 6.13 g entsprechend 90.1 - 93.6 %.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = siehe Beispiel 2

*Beispiel 4 fac-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-iridium(III)*

Eine Mischung von 100 g Polyethylenglykol 600 bzw. alternativ Polyethylenglykol 1000, 4.90 g (10.0 mmol) Iridium(III)-acetylacetonat und 7.76 g = 7.0 ml (50 mmol) 2-Phenylpyridin wurde in einer Crigee-Apparatur aufgeschmolzen und durch Anlegen von Vakuum und Rückfüllen mit Schutzgas (drei Zyklen) entgast. Die Suspension wurde unter gutem Rühren 30 h auf 180°-200°C erhitzt. Dabei schied sich in der Vorlage sukzessive das freigesetzte Acetylaceton ab. Nach Abkühlen auf 45°C wurde die Reaktionsmischung, die das Produkt *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-iridium(III) in Form eines gelben, feinkristallinen Niederschlags enthielt, unter Rühren in 200 ml wäßrige 1 N Salzsäure eingegossen.

Nach 5 minütigem Rühren wurde über eine Glasfilternutsche (P3) abgesaugt, der gelbe, feinkristalline Niederschlag wurde drei mal mit 30 ml wäßriger 1 N Salzsäure und fünf mal mit 30 ml Wasser gewaschen und anschließend im Hochvakuum 5 h bei 80° und 2 h 200°C getrocknet.

Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.9% nach HPLC - betrug 5.87 - 6.02 g entsprechend 89.6 - 91.9 %.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = siehe Beispiel 2

*Beispiel 5 fac-Tris[4,5-difluoro-2-(2-pyridinyl- $\kappa\text{N}$ )phenyl- $\kappa\text{C}$ ]-iridium(III)*

Zu 80 ml entgastem Ethylenglykol wurden 4.90 g (10.0 mmol) Iridium(III)-acetylacetonat und 19.12 g = (100 mmol) 2-(4',5'-difluorphenyl)pyridin gefügt. Die Suspension wurde unter gutem Rühren 60 h unter Rückfluß (200°-210°C Ölbadtemperatur) erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung, die das Produkt *fac-Tris[4,5-difluoro-2-(2-pyridinyl- $\kappa\text{N}$ )phenyl- $\kappa\text{C}$ ]-iridium(III)* in Form eines gelben, feinkristallinen Niederschlags enthielt, unter Rühren in 100 ml wäßrige 1 N Salzsäure eingegossen. Nach 5 minütigem Rühren wurde über eine Glasfilternutsche (P3) abgesaugt, der gelbe, feinkristalline Niederschlag wurde drei mal mit 30 ml wäßriger 1 N Salzsäure und fünf mal mit 30 ml Wasser gewaschen und anschließend im Hochvakuum 5 h bei 80° und 2 h 200°C getrocknet.

Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.9% nach HPLC - betrug 7.13 - 7.37 g entsprechend 93.4 - 96.6 %.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 8.35 (m, 3 H), 7.66 (m, 3 H), 7.53 (m, 3 H), 6.93 (m, 3 H), 6.67 (m, 3 H), 6.39 (m, 3 H).

## Verfahren B

*Beispiel 6 fac-Tris[2-(2-pyridinyl- $\kappa\text{N}$ )phenyl- $\kappa\text{C}$ ]-iridium(III)*

Eine auf -78°C gekühlten Mischung aus 5.12 g = 4.72 ml (33 mmol) 2-Phenylpyridin und 100 ml THF wurde unter Rühren während 10 min mit 20.6 ml (33 mmol) *n*-Butyllithium 1.6 molar in *n*-Hexan versetzt. Die tiefrote Lösung wurde weitere 1 h bei -78°C gerührt und dann mit 2.99 g wasserfreiem Iridium(III)-chlorid versetzt. Man ließ die Reaktionsmischung unter Rühren während 12 Stunden auf Raumtemperatur erwärmen. Anschließend wurde das THF am Rotationsverdampfer

entfernt, der gelbe, halbfeste Rückstand wurde in 100 ml Ethanol suspendiert und unter Rühren in 200 ml wäßrige 1 N Salzsäure eingegossen. Nach 5 minütigem Rühren wurde über eine Glasfilternutsche (P3) abgesaugt, der gelbe, feinkristalline Niederschlag wurde drei mal mit 30 ml wäßriger 1 N Salzsäure und fünf mal mit 30 ml Wasser gewaschen und anschließend im Hochvakuum 5 h bei 80° und 2 h 200°C getrocknet.

Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.9% nach HPLC - betrug 5.66 - 5.79 g entsprechend 86.4 - 88.4 %.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = siehe Beispiel 2

*Beispiel 7 fac-Tris[2-(2-pyridinyl- $\kappa$ N)phenyl- $\kappa$ C]-iridium(III)*

Durchführung analog zu Beispiel 6, wobei das Iridium(III)-chlorid durch 5.36 g (10 mmol) Tris-(pyridin)-iridium(III)-chlorid ersetzt wurde.

Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.9% nach HPLC - betrug 5.83 - 6.05 g entsprechend 89.0 - 92.3 %.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = siehe Beispiel 2

*Beispiel 8 fac-Tris[2-(2-pyridinyl- $\kappa$ N)phenyl- $\kappa$ C]-iridium(III)*

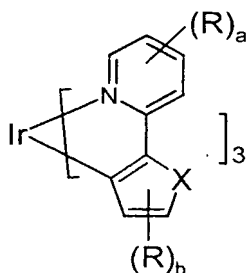
Durchführung analog zu Beispiel 6, wobei das Iridium(III)-chlorid durch 5.66 g (10 mmol) Tris-(tetrahydrothiophen)-iridium(III)-chlorid ersetzt wurde.

Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.9% nach HPLC - betrug 5.61 - 5.70 g entsprechend 85.7 - 87.0 %.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = siehe Beispiel 2

## Patentansprüche:

## 1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I)



worin

X ist gleich -CH=CH-, -CR=CH-, -CR=CR-, N-H, N-R<sup>1</sup>, O, S oder Se;

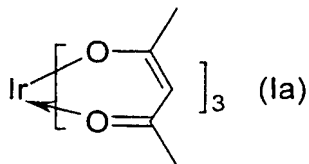
R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, Cl, Br, NO<sub>2</sub>, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, oder -CONR<sup>2</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,

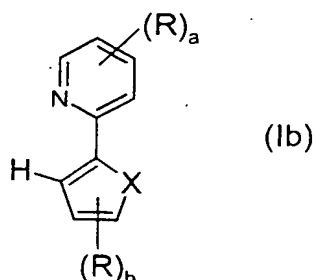
a ist 0, 1, 2, 3 oder 4,

b ist 0, 1 oder 2,

durch Umsetzung einer Verbindung der Formel (Ia)



mit einer Verbindung der Formel (Ib)



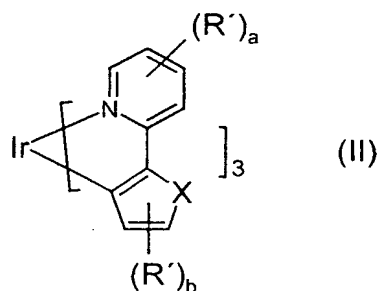
worin die Reste X, R, a und b die unter Formel (I) genannten Bedeutungen haben, in einem dipolar protisches Lösemittel, ein davon abgeleitetes verethertes Derivat oder N-Methyl-pyrrolidinon (NMP), bei Temperaturen im Bereich von 160 bis 220°C und einer Konzentration des Iridium-haltigen Edukts (bezogen auf Iridium) im Bereich von 0.05 bis 1.00 mol/l und wobei die Konzentration des eingesetzten Liganden (Aryl-pyridyl-Derivat) einen Faktor 4 bis 20 höher als die des Iridium-haltigen Edukts ist für eine Dauer von 20 bis 100 Stunden.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösemittel Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, PEG600, PEG1000, Triethylenglykol-dimethylether, Poly-(ethylenglykol)-dimethylether oder N-Methyl-pyrrolidinon (NMP) verwendet wird.
3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in einem Temperaturbereich von 180°C bis 210°C durchgeführt wird.
4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Iridium-haltigen Edukts, Iridium(III)-acetylacetonat oder eines ähnlichen 1,3-Diketo-chelat-komplexes, im Bereich von 0.08 bis 0.25 molar liegt.
5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis des Iridium-haltigen Edukts, Iridium(III)-acetylacetonat oder eines ähnlichen 1,3-Diketo-chelat-komplexes, zum Aryl-pyridyl-Derivat 1:6 bis 1:15 beträgt.

17

6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion innerhalb von 30 bis 80 h durchgeführt wird.

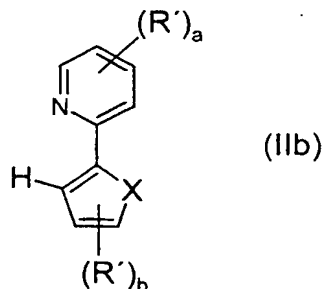
7. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (II)



worin

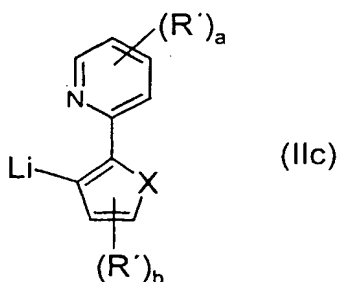
- X ist gleich -CH=CH-, -CR=CH-, -CR=CR-, N-H, N-R<sup>1</sup>, O, S oder Se;
- R' ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Arylgruppe mit 6 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R' substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R', sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;
- R<sup>1</sup> gleich oder verschieden ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist,
- a ist 0, 1, 2, 3 oder 4,
- b ist 0, 1 oder 2,

durch Umsetzung einer Verbindung der Formel (IIb)





worin die Reste X, R', a und b die vorstehend genannten Bedeutungen haben, mit einer metallorganischen Lithiumverbindung zu einer Verbindung der Formel (IIc)



und nachfolgender Umsetzung der Verbindung der Formel (IIc) mit einer Ir(III)-Verbindung bei tiefen Temperaturen zur Zielverbindung der Formel (II).

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß Iridium(III)-chlorid, Tris-(pyridin)-iridium(III)-chlorid und Tris-(tetrahydrothiophen)-iridium(III)-chlorid verwendet wird.

9. Verfahren gemäß den Ansprüchen 7 und/oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß das 2'-Lithio-2-arylpyridyl-derivat gemäß Formel (IIc) "in-situ" hergestellt wird.

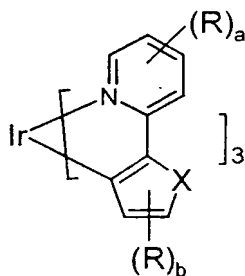
10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung im Bereich von  $-110$  bis  $+10^{\circ}\text{C}$  durchgeführt wird.

11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung im Bereich von  $-110$  bis  $-20^{\circ}\text{C}$  durchgeführt wird.

12. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung im Bereich von  $-90$  bis  $-40^{\circ}\text{C}$  durchgeführt wird.

13. Verbindungen der Formel (I)

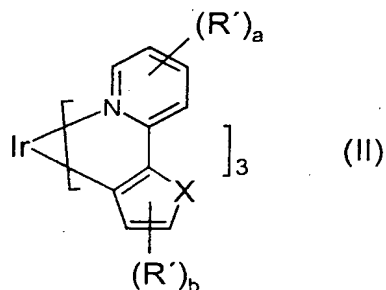
19



worin

- X ist gleich -CH=CH-, -CR=CH-, -CR=CR-, N-H, N-R<sup>1</sup>, O, S oder Se;
- R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, Cl, Br, NO<sub>2</sub>, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, oder -CONR<sup>2</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;
- R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,
- a ist 0, 1, 2, 3 oder 4,
- b ist 0, 1 oder 2,
- deren Reinheit (mittels HPLC bestimmt) mehr als 99% beträgt.

## 14. Verbindungen der Formel (II)



worin

- X ist gleich -CH=CH-, -CR=CH-, -CR=CR-, N-H, N-R<sup>1</sup>, O, S oder Se;
- R' ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Arylgruppe mit 6 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R' substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R', sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;
- R<sup>1</sup> gleich oder verschieden ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist,
- a ist 0, 1, 2, 3 oder 4,
- b ist 0, 1 oder 2,
- deren Reinheit (mittels HPLC bestimmt) mehr als 99% beträgt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/00920

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C07F15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DEDEIAN ET AL.: "A New Synthetic Route to the Preparation of a Series of Strong Photoreducing Agents: fac Tris-Ortho-Metalated Complexes of Iridium(III) with Substituted 2-Phenylpyridines"</p> <p>INORGANIC CHEMISTRY, vol. 30, no. 8, 1991, pages 1685-1687, XP001070331</p> <p>cited in the application</p> <p>page 1686; table 1</p> <p style="text-align: center;">--- -/--</p>	13,14



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 April 2002

Date of mailing of the international search report

22/05/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zellner, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

/EP 02/00920

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	COLOMBO ET AL.: "Facial Tris Cyclometalated Rh <sup>3+</sup> and Ir <sup>3+</sup> Complexes: Their Synthesis, Structure, and Optical Spectroscopic Properties" INORG. CHEM., vol. 33, no. 3, 1994, pages 545-550, XP001070333 cited in the application page 549; table 3	13,14
X	KING ET AL.: "Excited-State Properties of a Triply Ortho-Metalated Iridium(III) Complex" J. AM. CHEM. SOC., vol. 107, no. 5, 1985, pages 1431-1432, XP001069823 cited in the application page 1431, column 1, line 6	13,14
P,X	WO 01 41512 A (UNIV PRINCETON ;UNIV SOUTHERN CALIFORNIA (US)) 7 June 2001 (2001-06-07) page 18, line 26 - line 31	1-3,5, 13,14
P,X	EP 1 138 746 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 4 October 2001 (2001-10-04) page 29, paragraph 155	13,14
P,X	EP 1 175 128 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 23 January 2002 (2002-01-23) page 82 -page 85	13,14
P,X	WO 02 02714 A (PETROV VIACHESLAV A ;DU PONT (US); WANG YING (US); GRUSHIN VLADIMI) 10 January 2002 (2002-01-10) page 19 -page 21	13,14
P,X	HONG ZHI XIE ET AL.: "Reduction of Self-Quenching Effect in Organic Electrophosphorescence Emitting Devices via the Use of Sterically Hindered Spacers in Phosphorescence Molecules" ADV. MATER, no. 16, 2001, pages 1245-1248, XP002196400 figure 1	13,14
P,X	LAMANSKY ET AL.: "Synthesis and Characterization of Phosphorescent Cyclometalated Iridium Complexes" INORGANIC CHEMISTRY, vol. 40, no. 7, 2001, pages 1704-1711, XP002196399 page 1706, column 1, line 3 - line 35	13,14
	-/--	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/00920

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	VLADIMIR V. GRUSHIN ET AL.: "New, efficient electroluminescent materials based on organometallic Ir complexes". CHEM. COMMUN., 2001, pages 1494-1495, XP002196401 column 1; figure 1 ---	13, 14
P, X	SERGEY LAMANSKY: "Molecularly doped polymer light emitting diodes utilizing phosphorescent Pt(II) and Ir(III) dopants" ORGANIC ELECTRONICS, no. 2, 2001, pages 53-62, XP002196402 page 55; figure 1; example 3 ---	13, 14
P, X	JP 2001 357977 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 26 December 2001 (2001-12-26) examples I-1, I-3, I-4, I-5, I-6, I-8, I-10, I-13, I-14, I-15, I-19 ---	13, 14
E	WO 02 15645 A (UNIV PRINCETON ; UNIV SOUTHERN CALIFORNIA (US); UNIVERSAL DISPLAY C) 21 February 2002 (2002-02-21) page 22, line 7 - line 15 -----	13, 14

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
EP 02/00920

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0141512	A	07-06-2001	AU 1807201 A WO 0141512 A1 US 2002034656 A1	12-06-2001 07-06-2001 21-03-2002
EP 1138746	A	04-10-2001	EP 1138746 A1 JP 2001342459 A US 2002027623 A1	04-10-2001 14-12-2001 07-03-2002
EP 1175128	A	23-01-2002	EP 1175128 A2 US 2002028329 A1	23-01-2002 07-03-2002
WO 0202714	A	10-01-2002	WO 0202714 A2	10-01-2002
JP 2001357977	A	26-12-2001	NONE	
WO 0215645	A	21-02-2002	WO 0215645 A1	21-02-2002

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Nationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/00920

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07F15/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, INSPEC, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DEDEIAN ET AL.: "A New Synthetic Route to the Preparation of a Series of Strong Photoreducing Agents: fac Tris-Ortho-Metalated Complexes of Iridium(III) with Substituted 2-Phenylpyridines" INORGANIC CHEMISTRY, Bd. 30, Nr. 8, 1991, Seiten 1685-1687, XP001070331 in der Anmeldung erwähnt Seite 1686; Tabelle 1 ----- -/-	13,14



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. April 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/05/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zellner, A



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	COLOMBO ET AL.: "Facial Tris Cyclometalated Rh <sup>3+</sup> and Ir <sup>3+</sup> Complexes: Their Synthesis, Structure, and Optical Spectroscopic Properties" INORG. CHEM., Bd. 33, Nr. 3, 1994, Seiten 545-550, XP001070333 in der Anmeldung erwähnt Seite 549; Tabelle 3 ---	13,14
X	KING ET AL.: "Excited-State Properties of a Triply Ortho-Metalated Iridium(III) Complex" J. AM. CHEM. SOC., Bd. 107, Nr. 5, 1985, Seiten 1431-1432, XP001069823 in der Anmeldung erwähnt Seite 1431, Spalte 1, Zeile 6 ---	13,14
P,X	WO 01 41512 A (UNIV PRINCETON ;UNIV SOUTHERN CALIFORNIA (US)) 7. Juni 2001 (2001-06-07) Seite 18, Zeile 26 - Zeile 31 ---	1-3,5, 13,14
P,X	EP 1 138 746 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 4. Oktober 2001 (2001-10-04) Seite 29, Absatz 155 ---	13,14
P,X	EP 1 175 128 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 23. Januar 2002 (2002-01-23) Seite 82 -Seite 85 ---	13,14
P,X	WO 02 02714 A (PETROV VIACHESLAV A ;DU PONT (US); WANG YING (US); GRUSHIN VLADIMI) 10. Januar 2002 (2002-01-10) Seite 19 -Seite 21 ---	13,14
P,X	HONG ZHI XIE ET AL.: "Reduction of Self-Quenching Effect in Organic Electrophosphorescence Emitting Devices via the Use of Sterically Hindered Spacers in Phosphorescence Molecules" ADV. MATER., Nr. 16, 2001, Seiten 1245-1248, XP002196400 Abbildung 1 ---	13,14
P,X	LAMANSKY ET AL.: "Synthesis and Characterization of Phosphorescent Cyclometalated Iridium Complexes" INORGANIC CHEMISTRY, Bd. 40, Nr. 7, 2001, -Seiten 1704-1711, XP002196399 Seite 1706, Spalte 1, Zeile 3 - Zeile 35 ---	13,14
	--- -/--	

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	VLADIMIR V. GRUSHIN ET AL.: "New, efficient electroluminescent materials based on organometallic Ir complexes" CHEM. COMMUN., 2001, Seiten 1494-1495, XP002196401 Spalte 1; Abbildung 1 ---	13,14
P,X	SERGEY LAMANSKY: "Molecularly doped polymer light emitting diodes utilizing phosphorescent Pt(II) and Ir(III) dopants" ORGANIC ELECTRONICS, Nr. 2, 2001, Seiten 53-62, XP002196402 Seite 55; Abbildung 1; Beispiel 3 ---	13,14
P,X	JP 2001 357977 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 26. Dezember 2001 (2001-12-26) Beispiele I-1, I-3, I-4, I-5, I-6, I-8, I-10, I-13, I-14, I-15, I-19 ---	13,14
E	WO 02 15645 A (UNIV PRINCETON ;UNIV SOUTHERN CALIFORNIA (US); UNIVERSAL DISPLAY C) 21. Februar 2002 (2002-02-21) Seite 22, Zeile 7 - Zeile 15 -----	13,14

# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

EP 02/00920

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0141512 A	07-06-2001	AU 1807201 A	12-06-2001
		WO 0141512 A1	07-06-2001
		US 2002034656 A1	21-03-2002
EP 1138746 A	04-10-2001	EP 1138746 A1	04-10-2001
		JP 2001342459 A	14-12-2001
		US 2002027623 A1	07-03-2002
EP 1175128 A	23-01-2002	EP 1175128 A2	23-01-2002
		US 2002028329 A1	07-03-2002
WO 0202714 A	10-01-2002	WO 0202714 A2	10-01-2002
JP 2001357977 A	26-12-2001	KEINE	
WO 0215645 A	21-02-2002	WO 0215645 A1	21-02-2002

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**